

Determinación simultánea de taninos y no taninos en extractos vegetales mediante espectroscopía infrarrojo cercano (NIR) y calibración multivariante

R. Cuadros; J. Lalueza; J.M. Morera y A. Rius

Escola Superior d'Adoberia d'Igualada. Pl. Rey, 15. 08700 Igualada (Barcelona)

Resumen

En el presente artículo se describe una nueva metodología para la determinación de taninos y no taninos en muestras de extractos vegetales de forma simultánea y sin pretratamiento de la muestra. La técnica se basa en el uso de la espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIR) y calibración multivariante. Se ha aplicado a muestras reales de extractos vegetales.

Palabras clave: Extractos vegetales, taninos, no taninos, calibración multivariante, infrarrojo cercano.

Summary «Simultaneous determination of tannins and non-tannins in vegetable extracts by means of Near Infrared Spectroscopy (NIR) and multivariate calibration»

A new methodology for the determination of tannins and non-tannins in vegetable extracts is presented. The method allows the simultaneous determination without sample treatment. It is based on the use of near infrared spectroscopy (NIR) and multivariate calibration. It has been applied to samples of vegetable extracts.

Keywords: Vegetable extracts, tannins, non-tannins, multivariate calibration, near infrared.

1. Introducción

Los extractos vegetales se utilizan como curtientes desde hace muchos años. El componente principal de dichos extractos son los taninos, a los que se atribuye su poder curtiente. El segundo componente en importancia corresponde a los llamados no taninos, que, aunque en principio no curten, sí contribuyen a las propiedades finales del cuero obtenido (1-2).

Dentro de los extractos vegetales se pueden diferenciar dos grupos en función de la estructura química de sus taninos: los hidrolizables o pirogálicos y los condensados o catequínicos. Los hidrolizables se subdividen a su vez en gálicos y elágicos.

Incluso dentro de cada subgrupo la riqueza en taninos

y no taninos es determinante en las propiedades finales que el extracto conferirá al cuero (1-2).

El análisis de dicha riqueza es problemático, dado que la estructura química de taninos y no taninos en un extracto vegetal es parecida, distinguiéndose principalmente por su tamaño molecular.

Tradicionalmente dicho análisis se realiza aprovechando el hecho de que el polvo de piel cromado es capaz de absorber los taninos de una solución acuosa de extracto vegetal, mientras que no absorbe los no taninos (3).

Este análisis tiene varios inconvenientes. Entre ellos su lentitud y la necesidad de disponer de analistas cualificados para asegurar la reproducibilidad de los resultados.

Recibido: 15/11/01.

Actualmente se está contemplando la aplicación de técnicas espectroscópicas combinadas con técnicas de calibración multivariante para desarrollar diversas determinaciones rápidas relacionadas con productos y operaciones empleadas en la industria del curtido. Diversos grupos de investigación están desarrollando tales metodologías (4-7).

Estas técnicas, empleadas ya en muchos otros campos de la industria, tienen diversas ventajas, entre ellas la rapidez y el permitir analizar muestras sólidas. Ambas ventajas son especialmente importantes en el caso de los extractos vegetales, ya que simplifica considerablemente el análisis, soslayando los dos inconvenientes principales ya mencionados del análisis tradicional: lentitud y experiencia del operario.

En este trabajo se ha estudiado la viabilidad de utilizar la espectroscopía del infrarrojo cercano (NIR) en un tipo concreto de extracto vegetal: la mimosa.

2. Fundamento teórico

2.1. Espectroscopía del infrarrojo cercano

Los espectros del infrarrojo cercano abarcan el intervalo de longitudes de onda entre 700 y 2500 nm. En muchos casos la radiación del infrarrojo cercano es capaz de penetrar en las muestras, lo cual reduce la necesidad de preparar la muestra, eliminando en muchos casos cualquier necesidad de pretratamiento (6). Si el espectro se puede realizar directamente a partir de la muestra sólida, supone un ahorro de tiempo considerable.

La estructura de los taninos y no taninos que contienen los extractos poseen unas bandas de absorción muy características en la zona del infrarrojo cercano (NIR). En el caso de los taninos condensados corresponden a los grupos orto-hidroxifenólicos, y en el caso de los no taninos a grupos proteínicos y sus productos de hidrólisis (6).

2.2. Calibración multivariante

La calibración multivariante aplicada a datos espectroscópicos permite relacionar el espectro de una muestra con la concentración de uno o más analitos en dicha muestra (8). El proceso de calibración consta de tres pasos: 1) Calibración: los coeficientes del modelo se calculan a partir de los espectros y la concentración de analito en un conjunto de muestras conocidas. 2) Validación: el modelo calculado debe ser validado con el fin de asegurar que las predicciones para la concentración de analito son correctas. 3) Predicción: el modelo validado puede ser utilizado para predecir la concentración de analito en una muestra problema a partir de su espectro.

3. Experimental

3.1. Muestras

Se han utilizado 14 muestras comerciales del extracto vegetal mimosa, que pertenece al grupo de taninos condensados o catequínicos. Se les da dicho nombre porque hipotéticamente se forman por condensación de la catequina.

Es importante resaltar que al tratarse de un producto natural, e independientemente de su procedencia (principalmente Sudáfrica o Brasil), incluso en extractos de mimosa comerciales de la misma marca, lo más normal es que, entre dos partidas distintas, el porcentaje de taninos y no taninos varíe.

Tampoco hay que olvidar que según el tratamiento químico sufrido en su elaboración el extracto de mimosa puede ser más o menos astringente, según sea su grado de sulfitación.

Las muestras empleadas corresponden a extractos de diferentes procedencias, tienen diferentes astringencias, y los que son de la misma marca comercial pertenecen a partidas distintas. Con dicha elección se ha pretendido cubrir la mayor parte de la gama de extractos de mimosa usados en la industria del curtido.

Tal y como se verá en detalle en la parte de resultados, el rango de concentración en taninos de dichos extractos va desde 68,7% hasta 74,2% y el rango de concentración en no taninos va desde 17,2% a 23,8%. Estos intervalos son los habituales en extractos vegetales y exige una buena precisión y reproducibilidad de cualquier método de análisis propuesto para evitar conflictos comerciales.

3.2. Instrumental

Para la obtención de los espectros NIR se utilizó un espectrómetro de reflectancia difusa Bran+Luebbe IA500.

3.3. Métodos de referencia

Para analizar los extractos vegetales se ha seguido el método utilizado en el laboratorio de la Escola Superior d'Adoberia (9). De forma resumida, los pasos seguidos en dicho método son:

- Preparar una disolución analítica del extracto vegetal.
- Calcular los sólidos totales por evaporación de la disolución analítica.
- Calcular la materia soluble total filtrando la disolución analítica a través de un filtro especial de superficie de 0,45 micras y evaporar el filtrado.
- Calcular los no taninos. Se pasa la disolución analítica a través de polvo de piel cromado y éste absorbe los taninos. Se evapora la disolución libre de taninos, determinándose los no taninos.
- Calcular los insolubles. Es la diferencia entre el por-

centaje de los sólidos totales y el de la materia soluble total.

- Calcular la humedad. Se calcula por diferencia. Su porcentaje sumado al de la materia soluble total y al de los insolubles vale 100.

3.4. Metodología propuesta

La metodología propuesta consiste simplemente en registrar el espectro entre 1100 y 2500 nm de la muestra sólida sin ningún pretratamiento. La obtención del espectro se realiza en pocos segundos, suponiendo una velocidad de análisis muy elevada y una simplicidad muy grande. Además, a partir de un único espectro se pueden obtener simultáneamente la concentración de diversos analitos en la muestra (taninos, no taninos, etc.). En la figura 1 se muestra como ejemplo el espectro de una de las muestras.

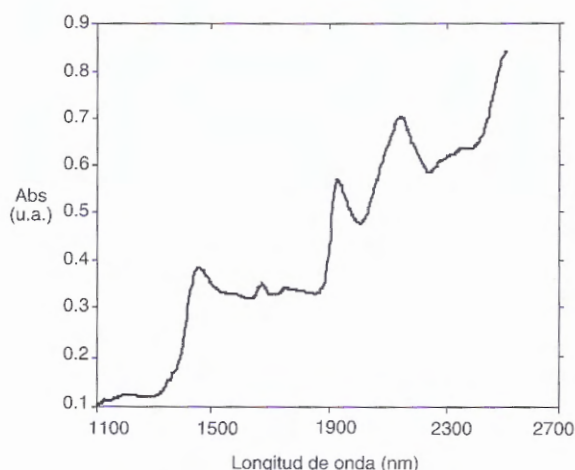


Figura 1. Ejemplo del espectro de una de las catorce muestras comerciales del extracto vegetal de mimosa.

4. Resultados y discusión

Un modelo de regresión multivariante de mínimos cuadrados parciales (PLSR) se ha calculado a partir de los espectros y los valores de referencia obtenidos para las muestras descritas en la sección previa.

En la tabla 1 se refleja el número óptimo de factores y el error cuadrático medio relativo de predicción (rmsepcv), obtenido para cada uno de los modelos. Como puede observarse, el error relativo de predicción es menor para el caso de los taninos (0,9%) comparado con el caso de los no taninos (4,8%). En la tabla 2 se muestra el valor predicho por el modelo con el número óptimo de factores y el valor de referencia para cada una de las 14 muestras, tanto para el caso de los taninos como para los no taninos.

La figura 2 muestra el gráfico de los valores predichos frente a los valores de referencia para el caso de los taninos, y la figura 3 para el caso de los no taninos. Puede observarse cómo los puntos se ajustan bastante bien a la

recta de regresión de pendiente uno y ordenada en el origen cero. La aplicación del test conjunto de la pendiente y ordenada en el origen a ambos conjuntos de datos da como resultado que no hay diferencias estadísticamente significativas entre los valores predichos y los de referencia para un nivel de significación del 95%. Por tanto, la metodología propuesta da resultados comparables a los del método de referencia, sin errores sistemáticos.

Modelo	Número de factores	Rrmsepcv (%)
Taninos	9	0.9
No taninos	5	4.8

Tabla 1. Refleja el número óptimo de factores y el error cuadrático medio relativo de predicción, obtenido para cada uno de los modelos.

Nº muestra	Taninos		No taninos	
	Conc. Real (%)	Conc. Pred. (%)	Conc. Real (%)	Conc. Pred. (%)
1	69.3	68.1	23.4	22.9
2	71.7	72.1	23.8	22.5
3	71.2	71.3	21.6	23.0
4	74.2	74.6	17.2	19.0
5	68.8	69.8	22.3	22.4
6	69.7	70.5	21.0	20.9
7	73.0	72.9	19.8	20.5
8	73.4	72.7	19.0	17.6
9	72.1	72.0	20.8	19.8
10	68.7	69.5	21.5	20.7
11	70.5	70.7	20.4	21.3
12	73.5	72.7	19.0	19.9
13	71.5	70.5	20.9	19.7
14	69.6	69.8	21.4	21.3

Tabla 2. Muestra el valor predicho por el modelo con el número óptimo de factores y el valor de referencia para cada una de las muestras, tanto para el caso de los taninos como de los no taninos.

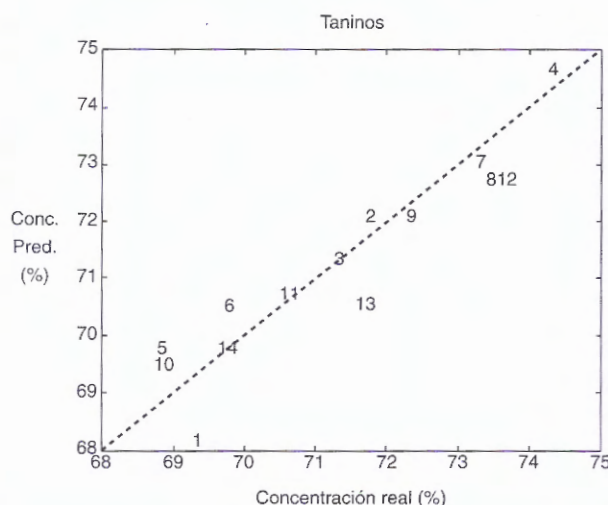


Figura 2. Gráfico de los valores predichos frente a los valores de referencia para el caso de los taninos.

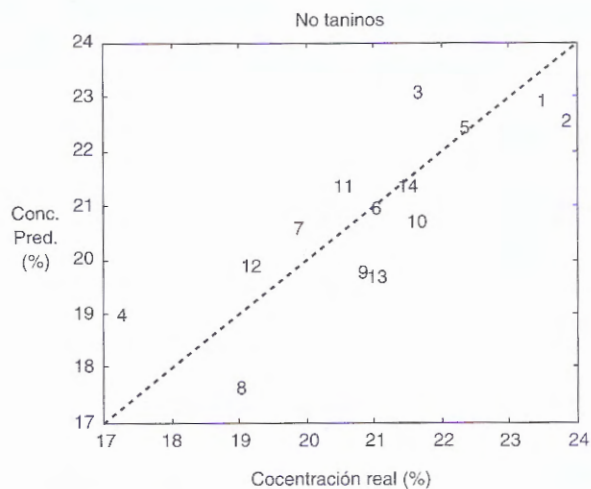


Figura 3. Gráfico de los valores predichos frente a los valores de referencia para el caso de los no taninos.

5. Conclusiones

En este trabajo se han presentado los resultados de un primer estudio sobre la posibilidad de determinar taninos y no taninos en muestras de extractos vegetales de forma simultánea y sin pretratamiento alguno de la muestra. La técnica utilizada es la espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIR) y calibración multivariante. Los resultados obtenidos demuestran que se trata de una

metodología que permite obtener para el extracto vegetal estudiado (mimosa) unos buenos resultados, teniendo en cuenta que se trata de un método muy rápido, pudiéndose alcanzar errores inferiores al 1% para el caso de los taninos e inferiores al 5% para el caso de los no taninos. Cabe destacar que se trata de una primera aproximación, puesto que si se utilizan más muestras y de distinta procedencia cabe esperar que los resultados de las predicciones puedan mejorar apreciablemente.

6. Bibliografía

1. J. M. Morera; Química Técnica de Curtición, EUETII-ESAI (2000).
2. J. M. Adzet y otros; Química Técnica de Tenerife, Igualada (1985).
3. J. Soler; Procesos de curtidos, EUETII-ESAI (2000).
4. Marjoniemi, M.; Applied spectroscopy, **49** (1994).
5. Blanco, M. Et al.; J. Soc. Dyers Col., **113**, 311 (1997)
6. Donkin, M. J. And Pierce J.; Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. **79**, 8 (1985).
7. M. D. Borràs, J. M. Morera, A. Rius and R. M. Romero; Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. **84**, 79 (2000).
8. Martens, H. And Naes, T.; Multivariate Calibration, Wiley, Chichester (1989).
9. Libro del II Symposium Internacional de curtición vegetal, p.91, ESAI, Igualada (1990).

